

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-351140

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 15/20

(21)Application number : 2001-160512

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 29.05.2001

(72)Inventor : TAKAYANAGI HITOSHI  
AMETANI SHINJI**(54) METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING  
TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE BY USING THE TONER**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new method for manufacturing a chemical toner having no emulsification loss, high yield and sharp distribution of the grain size and using a polyester resin as a binder resin and to provide a new method for manufacturing without using an organic solvent so as to eliminate the residual volatile content in the toner.

SOLUTION: In the method for manufacturing an electrostatic charge image developing toner, the toner source material containing at least a polyester resin is fused by heating to produce a fused material of the toner source material, then the fused material is emulsified in a water-based medium to form resin fine particles, then the resin fine particles are aggregated and bonded by fusing to produce an associated material of the resin fine particles.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-351140  
(P2002-351140A)  
(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チート・ <sup>(参考)</sup>
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08
	9/08		3 6 5
	15/20		1 0 2
	9/08		2 H 0 0 5
			2 H 0 3 3
			3 8 1
			3 3 1

審査請求	未請求	請求項の数14	O L (全 16 頁)
------	-----	---------	--------------

(21) 出願番号	特開2001-160512(P2001-160512)	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社
(22) 出願日	平成13年5月29日 (2001.5.29)	(72) 発明者	高柳 均 埼玉県さいたま市桜木町1-362-6-406 100088764
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

	最終頁に続く
--	--------

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法および該トナーを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、乳化ロスが無く、高収率で、しかも粒度分布がシャープなポリエステル樹脂を基着樹脂としたケミカルトナーを製造する新規な製造方法を提供する。また、トナー中の残留揮発分を無くするための有機溶剤を用いない新規な製造方法を提供する

【解決手段】 少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することにより該トナー用原料の溶融体を製造し、衣いで該溶融体を水性媒体中に乳化する。また、該溶融体を水性媒体中に乳化する。その後、該樹脂粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法を課題の解決手段とした。

(2)

1

【特許請求の範囲】  
【請求項1】 少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することにより該トナー用原料の溶融体を製造し、衣いで該溶融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 該ポリエステル樹脂が酸性基を含有するポリエステル樹脂であり、塩基性中和剤の存在化に該ポリエステル樹脂を水性媒体中に乳化することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。  
【請求項3】 該酸性基がカルボキシル基であり、該カルボキシル基を含有するポリエステル樹脂の酸価が1〜20KOHmg/gの範囲であることを特徴とする請求項2記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 該ポリエステル樹脂の定荷重押し出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が120〜180℃、ガラス転移温度(Tg)が40〜75℃、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.2以上であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。  
【請求項5】 該ポリエステル樹脂がT1/2温度の最高値のポリエステル樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。  
【請求項6】 該ポリエステル樹脂が、(A)定荷重押し出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が80℃以上、120℃未満であり、ガラス転移温度が40〜70℃の範囲である直鎖型、あるいは分岐型のポリエステル樹脂、(B)定荷重押し出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が120℃以上、210℃以下であり、ガラス転移温度が50〜75℃の範囲である架橋型、あるいは分岐型のポリエステル樹脂、を含有し、樹脂(A)と樹脂(B)の重量比率が(A)/(B)=2

2

る溶融体であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項10】 該トナー用原料が更に離型剤を含有することを特徴とする請求項9記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項11】 該離型剤が合成エステルワックス、および/または天然エステル系ワックスを含有することを特徴とする請求項10記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項12】 静電荷像保持体上に静電荷像を形成させ、該静電荷像を現像剤保持体上に相持された静電荷像現像用トナーからなる現像剤を用いて現像し、該静電荷像保持体上に形成されたトナー画像を転写材上に転写し、該転写材上の該トナー画像をヒートロールにより融着することによって転写材上に熱定着されたトナー画像を形成する画像形成方法において、請求項1記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 該ヒートロールにオフセット防止液を使用しないことを特徴とする請求項12記載の画像形成方法。

【請求項14】 該ヒートロールの離型層がデトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル重合体を含むことを特徴とする請求項12記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】  
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式の複写機、プリンター、ファックス等に好適に用いられ、さらにはトナージェットの方式のプリンター等にも用いられる静電荷像現像用トナーの製造方法および画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真式の複写機、プリンター、ファックスなどにおいては、印刷画像品質のさらなる向上、あるいはマシンのコストダウン、小型化、省電力化、省資源化などのために、トナーに対して次のようなニーズが高まっている。

- (1) 印刷画像の解像性や階調性の向上、トナー層の薄層化、廃トナー量の削減、ページ当たりトナー消費量の低減などのための、トナーの小粒径化
- (2) 消費電力低減のための定着温度の低温度化
- (3) マシンの簡素化などのためのオイルレス定着化
- (4) フルカラー画像における色相・透明性・光沢の向上
- (5) 人間の健康に悪影響を与える懸念のある定着時のVOC (揮発性有機化合物) 低減等である。

【0003】 古くから行われている粉砕法による粉体トナーにおいても、基本的には小粒径化は可能であるが、

59

(3)

小粒径化に伴い、①トナー粒子表面に露出する着色剤やワックス等の難型剤の比率が増大するために帯電制御が難しくなる、②トナー粒子が不定形のために粉体流動性が悪化する、③製造に要するエネルギーコストが高騰する、などの問題が生じ、粉砕法によるトナーでは上記のようなニーズを十分に満足することは、実際上困難である。

【0004】このような背景から、従来から重合法や乳分化分散法によるトナー（以下、ケミカルトナーという）の開発が活発に行われてきた。重合法によるトナーに関しては、各種の方法が知られているが、中でも、モノマー、重合開始剤、着色剤および電荷制御剤等を分散安定剤を含有する水性媒体中に攪拌しながら加えて油滴を形成させ、その後、昇温して重合反応を行ってトナー粒子を得る乾式重合法が広く知られている。あるいは、乳化重合、懸液重合によって凝集した微粒子を懸着させることによりトナー粒子を得る会合法も提案されている。しかしながらこのような重合法、あるいは重合法により製造された微粒子を用いる会合法では、トナー粒子の小粒径化には問題ないものの、結着樹脂の主成分がラジカル重合可能なビニル重合体に限られていることから、カラートナーなどでは好適なポリエステル樹脂やエポキシ樹脂によるトナーを製造することではできない。また、重合法による VOC（未反応モノマーなどからなる揮発性有機化合物）低減が難しいという問題もあり、その改善が望まれている。

【0005】一方、乳化分散法によるトナーの製法は、特開平 5-66600 号公報や特開平 8-211655 号公報などに開示されているように、結着樹脂と着色剤等の成分物を水性媒体と混合して乳化させてトナー粒子を得るという方法であって、重合法と同様に、トナーの小粒径化や球形化に容易に対応できることに加え、重合法に比べ、①結着樹脂の揮発の選択幅が広がる、②残留モノマー低減が容易である、③着色剤等の濃度を低減度から高濃度まで任意に変化させることができる、などの利点を有している。

【0006】ところで、定着温度が比較的低く、また定着時に敏感に溶解して画像表面が平滑になりやすいトナー用結着樹脂としては、スチレン-アクリル樹脂よりもポリエステル樹脂が好ましく、特にカラートナーについては、可溶性に優れたポリエステル樹脂の方が好ましい。しかし、前述したように重合法では、ポリエステル樹脂を結着樹脂の主成分とするトナー粒子を製造することはできない。そこで、近年では、乳化分散法によってポリエステル樹脂を結着樹脂とする小粒径トナーを製造することが注目されている。

【0007】しかしながら前記の乳化分散法によってトナーを製造する各公報公報においては、以下に記述するように技術的に改善すべき点がある。

①溶剤を使用するため、有機溶剤を除去、回収する工程が新たに必要になり、廃水処理対策に負担がかかる、  
②微粒子の発生が不可避であり、また乳化ロスも生じることからトナーの収率低下し、生産性が劣る、  
【0008】このような課題を解決する製造方法として、たとえば、特開平 10-020552 号公報、特開平 11-007156 号公報等においては、ポリエステル樹脂を結着樹脂として使用して乳化分散した後、得られた微粒子を凝集させ、さらに懸着させることによりトナー粒子を製造する方法を提案している。そのような製法によれば超微粒子の発生が無く、したがって乳化ロスを無く、しかも粒度分布がシャープな分級フリーのトナーの製造が可能になると考えられるが、前記の先行技術は、いずれも有機溶剤を必須の成分としているため、①有機溶剤の除去、回収、②廃水負荷、③トナー粒子内の残留溶剤の除去等、新たな対策あるいは設備投資が必要であり、結果としてトナーの製造コストが高いのとなっている。

【0009】ところで、トナー画像を定着する方式としては、ヒートロール定着方式が広く一般的に用いられているが、その際における良好な定着性及び面オフセット性もトナーに求められる重要な特性である。最近の複写機、あるいはプリンターにおいては、処理速度の高速化が行われて、定着温度はより低温に、定着時間もより短時間となってきた。さらに、マシン稼働の稼働化およびメンテナンスの容易さを実現するため、定着用のヒートロールにオフセット防止用のオイルを塗布しないオイルレス定着方式が開発され、これに適したトナーの要求が強まっている。これまで述べてきた先行技術においては、定着温度の低温化や面オフセット温度領域の広域化等に対する技術が十分に開示されていない。したがって、現在のところ、乳化ロスが無く、しかも粒度分布がシャープであり、なおかつオイルレス定着方式に適したトナーを提供しうるケミカルトナーを製造するための技術は得られていない。

【0010】  
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、乳化ロスが無く、高収率で、しかも粒度分布がシャープなポリエステル樹脂を結着樹脂としたケミカルトナーを製造する新規な製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、トナー中の残留揮発分を無くするための有機溶剤を用いない新規な製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、ヒートロール定着方式に用いるトナーとして、オフセット防止液を使用しないで良好な定着/オフセット温度幅を有する、いわゆるオイルレス定着方式に適した新規なケミカルトナーの製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は上記課題を解決する製造方法により得られた静電荷像用トナーを用いて画像形成方法を提供することにある。

【0011】  
【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機溶剤を全く使用しないで、少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料からなる樹脂溶解体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、得られた樹脂微粒子を凝集させ、更に懸着させることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。  
【0012】すなわち、本発明は、少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶解することにより該トナー用原料の溶解体を製造し、衣いで該溶解体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に懸着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像用トナーの製造方法を上記課題の解決手段とした。  
【0013】また、本発明は、静電荷像保持体上に静電荷像を形成させ、該静電荷像を現像剤担持体上に担持された静電荷像用トナーからなる現像剤を用いて現像材上に転写し、該転写材上の該トナー画像をヒートロールにより熱定着することによって転写材上に熱定着されたトナー画像を形成する画像形成方法において、上記製造方法により製造された静電荷像用トナーを用いること、  
【0014】  
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の静電荷像用トナーは、少なくとも結着剤と着色剤とを含有してなるものである。結着樹脂がポリエステル樹脂からなるものである。結着樹脂として用いられるポリエステル樹脂は、多価基酸と多価アルコールが脱水縮合されることによって合成される。  
【0015】多価基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ジプロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族カルボン酸類；無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類；ジクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類などが挙げられる。これらの多価基酸は、単独で用いることもでき、2 種類以上を併用して用いることもできる。これらの多価基酸の中でも、芳香族カルボン酸を使用するのが好ましい。  
【0016】多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのごとき脂肪族ジオール類；シクロヘキサングリコール、ジクロヘキサングリメチロール、水添ビスフェノールAのごとき脂環式ジオール類；ビスフェノールAのエチレンオ

(4)

キサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレニオキサイド付加物のごとき芳香族ジオール類などが挙げられ、これらの多価アルコールは、単独で用いることもでき、2 種以上を併用して用いることもできる。これらの多価アルコールの中でも、芳香族ジオール類、脂環式ジオール類が好ましく、芳香族ジオール類がより好ましい。  
【0017】なお、多価カルボン酸と多価アルコールとの縮合によって得られたポリエステル樹脂に、さらにモノカルボン酸、及び/又はモノアルコールを加えて、重合末端のヒドロキシル基、及び/又はカルボキシル基をエステル化し、ポリエステル樹脂の酸価を調整することができる。このような目的で用いるモノカルボン酸としては、例えば、酢酸、無水酢酸、安息香酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸などが挙げられる。また、モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、トリフルオロイソプロパノール、リタロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、フェノールなどが挙げられる。  
【0018】ポリエステル樹脂は、上記多価アルコールと多価カルボン酸とを常法に従って縮合反応させることにより、製造することができる。例えば、上記多価アルコールと多価カルボン酸とを、温度計、検出器、流式コンデンサを備えた反応容器に配合し、窒素等の不活性ガスの存在下で 150〜250℃で加熱し、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去し、所定の物性値に達した時点で反応を停止させ、冷却することにより、目的とする反応物を得ることができる。  
【0019】このようなポリエステル樹脂の合成は、結着剤を添加して行うこともできる。使用するエステル化触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイドのごとき有機金属や、テトラブチルチタネートのごとき金属アルコキシドなどが挙げられる。また、使用するカルボン酸成分が低級アルコールエステルである場合には、エステル交換触媒を使用することができ、エステル交換触媒としては、例えば、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マグネシウムのごとき金属酢酸塩；酸化亜鉛、酸化マンモンのごとき金属酸化物；テトラブチルチタネートのごとき金属アルコキシド、などが挙げられる。触媒の添加量については、原材料の総量に対して 0.01〜1 重量%の範囲とするのが好ましい。  
【0020】なお、このような縮合反応において、特

に分岐、または架橋ポリエステル樹脂を製造するためには、1 分子中に 3 個以上のカルボキシル基を有する多価基酸またはその無水物、及び/又は、1 分子中に 3 個以上の水酸基を有する多価アルコールを必須の合成原料として用いられよう。  
【0021】このようにして得られるポリエステル樹脂は、定着重押し出し形細管式レオメーター（以下、フロー

メーター）を用いて、少なくとも結着剤と着色剤とを含有してなるものである。結着樹脂がポリエステル樹脂からなるものである。結着樹脂として用いられるポリエステル樹脂は、多価基酸と多価アルコールが脱水縮合されることによって合成される。  
【0015】多価基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ジプロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族カルボン酸類；無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類；ジクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類などが挙げられる。これらの多価基酸は、単独で用いることもでき、2 種類以上を併用して用いることもできる。これらの多価基酸の中でも、芳香族カルボン酸を使用するのが好ましい。  
【0016】多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのごとき脂肪族ジオール類；シクロヘキサングリコール、ジクロヘキサングリメチロール、水添ビスフェノールAのごとき脂環式ジオール類；ビスフェノールAのエチレンオ

【0006】ところで、定着温度が比較的低く、また定着時に敏感に溶解して画像表面が平滑になりやすいトナー用結着樹脂としては、スチレン-アクリル樹脂よりもポリエステル樹脂が好ましく、特にカラートナーについては、可溶性に優れたポリエステル樹脂の方が好ましい。しかし、前述したように重合法では、ポリエステル樹脂を結着樹脂の主成分とするトナー粒子を製造することはできない。そこで、近年では、乳化分散法によってポリエステル樹脂を結着樹脂とする小粒径トナーを製造することが注目されている。  
【0007】しかしながら前記の乳化分散法によってトナーを製造する各公報公報においては、以下に記述するように技術的に改善すべき点がある。

(5)

7  
ーデスターという) による測定値が以下の範囲にあるものであることが好ましい。すなわち、フローデスターによる流出開始温度Tfbが80℃～120℃の範囲、T1/2温度が120℃～180℃の範囲、流出終了温度Tendが130℃～210℃の範囲である。このようなフローデスター値を有するポリエステル樹脂を用いることにより、本発明の静電荷現象像用トナーは良好なオイルレシ安定性を有するようになる。また、ガラス転移温度(Tg)が40～75℃であることが好ましい。

10  
[0022] フローデスターによる流出開始温度Tfb、T1/2温度、流出終了温度Tendは、本発明では島津製作所製フローデスター(CFT-500)を用いて求められている。このフローデスターは、図1(a)に示すようにノズル径Dが1.0mmφでノズル長さ(深さ)Lが1.0mmのノズル1を有するシリンダー2に、樹脂3(重量1.5g)を充填し、ノズル1と反対側の樹脂3の流出が始まって急激なストロークSが大きくなり、カーブが立ち上がったときの温度をTfbとし、また、ノズル1からの樹脂3の流出がほぼ終了してカーブがなだつたときの温度をTendとする。そして、TfbのときのストロークSfbとTendのときのストロークSendとの中間値となるS1/2のときの温度を、T1/2温度としている。

30  
[0023] この装置を用いた昇温法による測定は、試験時間の経過と共に一定割合で昇温しながら試験することで、試験物が固体域から遷移域、ゴム状弾性域を経て流動域に至るまでの過程を連続的に測定することができ、この装置により、流動域における各温度のせん断速度、粘度が簡単に測定できる。

40  
[0024] 流出開始温度Tfbは、ポリエステル樹脂のシアー・マルト性、低温度粘性の指標となるもので、あまり高温であると低温度粘性が悪化し、ゴールドオフセットが発生しやすくなる。また、あまり低温であると保存安定性が低下し、ホットオフセットが発生しやすくなる。したがって、本発明の静電荷現象像用トナーの流出開始温度Tfbは90℃～115℃であることがより好ましく、90～110℃であることが特に好ましい。

50  
[0025] また、1/2法による樹脂の溶解温度T1/2及び流出終了温度Tendは、耐ホットオフセット性の指標となるもので、いずれもあまり高温すぎると、溶解粘度が高くなるため粒子形成時の粘度分布が悪化する。また、いずれもが低下すると、そのため、1/2法による溶解温度T1/2は120℃～180℃であることが好ましく、130～160℃であることがより好ましく、流

8  
出終了温度Tendは130℃～210℃が好ましく、130℃～180℃がより好ましい。Tfb、T1/2、Tendを上記範囲内とすることで幅広い温度範囲で定着が可能となる。

10  
[0026] また、前述したポリエステル樹脂として、架橋がポリエステル樹脂を含有し、該結着樹脂のデトリブドフラン不溶分が0.1～20重量%の範囲、さらに好ましくは、0.2～10重量%の範囲、さらに好ましくは0.2～6重量%の範囲であり、このように結着樹脂をデトリブドフラン不溶分が0.1～20重量%のポリエステル樹脂とすることにより、良好な耐ホットオフセット性を確保することができ、好ましい。0.1重量%よりも少ないと、耐ホットオフセット改善効果が不足するため好ましくなく、20重量%よりも多いと溶解粘度が高くなりすぎ、定着開始温度が高くなり、定着性のバランスがくずれするため、好ましくなく。また、シアー・マルト性が損なわれるため、カラー画像における透明性、色再現性、光沢が劣るため好ましくなく。

20  
[0027] ここで、上記の、結着樹脂のデトリブドフラン不溶分については、樹脂1gを精秤し、デトリブドフラン40ml中に加えて完全に溶解し、糊山濾紙(Nø.3)を置いたローポート(直径40mm)の上にデゾライト(昭和化学社製#700)2gを均一に敷いて濾過し、ケークをアルミシヤール上において、その後140℃で1時間乾燥し、乾燥重量を測定する。そして、最初の樹脂サンプル量で乾燥重量の残存樹脂量を割った値を百分率で算出し、この値を上記不溶分とする。

30  
[0028] また、結着樹脂としては、低粘度の分岐型、あるいは直鎖型ポリエステル樹脂を含有しているものがより好ましい。すなわち、本発明のポリエステル樹脂においては、結着樹脂を1種類のポリエステル樹脂によって構成してもよいが、一般的に高分子量为高粘性となる架橋型ポリエステル樹脂(架橋ポリエステル樹脂)と、低分子量で低粘性となる分岐型、あるいは直鎖型ポリエステル樹脂とをブレンドして用いることが、樹脂の製造上も、また良好な定着開始温度及び耐ホットオフセット性を得るために実質的であり好ましい。ブレンドして用いる場合には、ブレンドした樹脂のフローデスター樹脂は、上記架橋範囲に入ればよい。本発明では、架橋ポ

40  
リエステル樹脂はデトリブドフランに不溶な成分を有する樹脂を示し、分岐型、あるいは直鎖型ポリエステル樹脂は、前記のデトリブドフラン不溶分の測定方法に

50  
おいて不溶分が検出されない樹脂を示す。  
[0029] 本発明では、結着樹脂として溶解粘度の異なる複数のポリエステル樹脂を用いることができるが、たとえば、低粘度の分岐型あるいは直鎖型ポリエステル樹脂と架橋型ポリエステル樹脂との混合物を用いる場合、以下に示すような条件の分岐型あるいは直鎖型ポリエステル樹脂(A)と架橋型あるいは分岐型のポリエステル

9

樹脂(B)との混合物とするのがより好ましい。この時、ブレンドした樹脂のフローデスター値は上記架橋範囲内に入ることが好ましい。

10  
[0030] すなわち、ポリエステル樹脂(A)としてフローデスターによるT1/2温度が80℃以上、120℃未満であり、ガラス転移温度Tgが40℃～70℃の分岐型あるいは直鎖状ポリエステル樹脂、またポリエステル樹脂(B)として、フローデスターによるT1/2温度が120℃以上、210℃以下であり、ガラス転移温度Tgが50～75℃の架橋型あるいは分岐型のポリエステル樹脂、さらに、これらポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)との重量比率が、(A)/(B)=20/80～80/20であり、また、T1/2温度をそれぞれT1/2(A)、T1/2(B)としたとき、

20℃<T1/2(B)-T1/2(A)<100℃  
の関係にあるものが好ましく用いられる。

10  
[0031] フローデスターによる各温度特性を考えると、樹脂(A)の1/2法による溶解温度T1/2(A)はシアー・マルト性、低温度粘性を付与するための指標となるもので、T1/2(A)が80～115℃の範囲であることがより好ましく、90～110℃の範囲であることが特に好ましい。

20  
[0032] これらの性能により規定される樹脂(A)は軟化温度が低く、ヒーローロールによる定着プロセスにおいて、ヒーローロールの低温化、或いはプロセス速度の高速化により、与えられる熱エネルギーが減少した場合でも、十分に溶解し、耐ゴールドオフセット及び低温度粘性に優れた性能を発揮する。

30  
[0033] 樹脂(B)の1/2法による溶解温度T1/2(B)及び流出終了温度Tend(B)がともに低すぎ場合には、ホットオフセットが発生しやすくなり、また、高すぎる場合には粒子形成時の粘度分布が悪化して生産性が低下するため、T1/2(B)は125℃～210℃であることがより好ましく、130℃～200℃であることが特に好ましい。

40  
[0034] これらの性能により規定される樹脂(B)は、ゴム弾性傾向が高く、かつ高い溶解粘度を持った。定着プロセスにおける加熱溶解時でも溶解したトナーの内部凝集力が維持され、ホットオフセットが発生しにくく、かつ定着後もその強さが優れた耐摩耗性を発揮する。

50  
[0035] 樹脂(A)と樹脂(B)をバランス良く配合することで、広い温度領域における耐オフセット性能と低温度定着性能に十分に満足するトナーが提供できる。

10  
[0036] 樹脂(A)と樹脂(B)の重量比率(A)/(B)が小さすぎる場合には定着性に影響を及ぼし、また、大きすぎる場合には耐オフセット性が悪化するため、20/80～80/20であることが好ましく、30/70～70/30であることが更に好ましい。

(6)

10

10  
[0037] また、樹脂(A)と樹脂(B)との1/2法による溶解温度をそれぞれT1/2(A)、T1/2(B)としたとき、低温度粘性と耐オフセット性の両立の観点から、また、樹脂間の粘度の差からくる問題を生じることなく均一に混合しやすくなるためには、T1/2(B)-T1/2(A)の範囲が20℃を超え、90℃以下であることがより好ましく、20℃～80℃以下であることが特に好ましい。

20  
[0038] 本発明におけるガラス転移温度(Tg)は、本発明においては島津製作所製示差走査熱量計(DSC-50)を用いて、セカンドラン法で毎分10℃の昇温速度で測定し、得られる値である。

30  
[0039] ポリエステル樹脂(A)のTgが40℃未満、あるいはポリエステル樹脂(B)のTgが50℃未満である、得られるトナーの粒子が凝集して塊になる現象)を起しやすくなり好ましくなく、一方、ポリエステル樹脂(A)のTgが70℃を超えると、トナーのステル樹脂(B)のTgが75℃を超えると、上記の関係にあるポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)を用いることにより、得られるトナーはより良好な定着性を有するようになり、好ましい。

40  
[0040] さらに、ポリエステル樹脂からなる結着樹脂としては、デトリブドフラン(THF)可溶分のゲル・パーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)法による分子量測定で、①重量平均分子量が3万以上、好ましくは37,000以上、②重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.2以上、好ましくは1.5以上、③分子量60万以上の成分の面積比率が全体の0.3%以上、好ましくは0.5%以上、④分子量1万以下の成分の面積比率が20～80%、好ましくは30～70%の条件を満たすことが良好な定着性を有する。好ましい。複数の樹脂をブレンドする場合には、最終的な樹脂混合物のGPC測定結果が上記数値範囲内に入ればよい。

50  
[0041] 本発明の製造方法に用いられるポリエステル樹脂において、分子量60万以上の高分子量成分は耐ホットオフセット性を確保する機能を有している。一方、分子量が1万以下の低分子量成分は樹脂の溶解粘度を下げる、シアー・マルト性を発現させ定着開始温度を低下するために効果的であり、分子量1万以下の樹脂成分を含有することが好ましい。オイルレス定着方式における低温度定着、耐ホットオフセット性、透明性等の良好な特性を得るには、結着樹脂がこのようにブロードな分子量分布を有することが好ましい。また、無溶剤で分散法による微粒子の造粒においては、低分子量成分を含有することは樹脂の溶解粘度が低下することからも好ましい。

(7)

11

【0042】ここで、結着樹脂のTHF可溶分の分子量は、THF可溶物を0.2 $\mu$ mのフィルムターゲ通過した後、東ソー製GPC・HLC-8120、東ソー製カラム「TSK Gel SuperHM-MJ (15cm)」を3本使用し、THF溶媒（流速0.6ml/min、温度30℃）で測定し、単分散ポリスチレン標準試料で作成した分子サイズ校正曲線を使用することにより分子量を算出したものである。

【0043】また、ポリエステル樹脂の酸価（樹脂1gを中和するのに必要なKOHのmg数）は、①上記のような分子分布を得やすいこと、②無溶剤による乳化分散による微粒子の連続性を確保しやすいこと、③得られるトナーの環境安定性（温度・湿度が変化したときの帯電性の安定性）を良好なものに保ちやすいこと、などから、1～20mg KOH/gの範囲が好ましい。なお、ポリエステル樹脂の酸価は、前述したように多価カルボン酸と多価アルコールとの縮重合によって得られたポリエステル樹脂に、さらにモノカルボン酸、及び/又はモノアルコールを加える以外にも、原料の多価基酸と多価アルコールの配合比と反応率により、ポリエステル末端アルコールの配合比と反応率により、ポリエステル末端のカルボキシ基を制御することによって調整することができ、あるいは、多価基酸成分として無水トリメリット酸を使用することにより、ポリエステルの主鎖中にカルボキシ基を有するものを形成することができる。

【0044】本発明の製造方法では、懸型剤を含有するのが好ましく、その場合に離型剤としては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィニッシュコートプロピレンワックス等の炭化水素系ワックス類、合成エステルワックス類、カルナバワックス、ライシワックス等の天然エステル系ワックス類の群の中から選ばれたワックスが用いられる。中でも、カルナバワックス、ライシワックス等の天然系エステルワックス、多価アルコールと多価モノカルボン酸から得る、1重量%未満であると離型性が不十分となりやすく、40重量%を越えるワックスがトナー粒子表面に露出しやすいくなり、帯電性及び保存安定性が低下しやすい。

【0045】本発明の製造方法では、電荷制御剤を含有するのが好ましい。正帯電性電荷制御剤としては、特に限定はなく、トナー用として公知慣用のニグロシン染料、フェニルアンモニウム化合物等が使用できる。また、アミノ基、イミノ基、N-ヘテロ環などの塩基性基含有化合物、例えば3級アミノ基含有スチレンアクリル樹脂などのもも正帯電性電荷制御剤としての効果があり、本発明の正帯電性電荷制御剤として、単独で、あるいは前記正帯電性電荷制御剤と併用して用いることができる。また、用途によっては、これら正帯電性電荷制御剤に/染料金属塩体やサリチル酸縮合体金属塩などの負電性電荷制御剤を少量併用することも可能である。また、負帯電性電荷

12

制剤利としては、トリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅アトロシアニン、ベリレン、キナクリドン、アゾ系染料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カッパクスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサリクライド、カルボキシル基および/またはスルホニル基を含有する樹脂、等が挙げられる。

【0046】電荷制御剤の含有量は、0.1～10重量%であることが好ましい。特に、0.1～6重量%であることが好ましい。

【0047】本発明の製造方法に使用される着色剤については、特に制限はなく、公知慣用のものが用いられるが、特に染料が好適に用いられる。黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、シアニンブラック、アニリンブラック、フェライト、マグネタイト等が挙げられる。また、下記の有彩色顔料を黒色となるように配合したものを使用することもできる。

【0048】黄色顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、チタン黄、ナフトールイエロー-S、ハンザイエロー10G、ハンザイエロー5G、ハンザイエローG、ハンザイエローGR、ハンザイエロー-A、ハンザイエロー-RN、ハンザイエロー-R、ピグメントイエロー-L、ベンジンイエロー、ハンザジンイエロー-NCG、バルガンファーストイエロー-5G、バルガンファーストイエロー-R、キノリンイエロー-5G、アンスラガンイエロー-6GL、バーマネントイエローFGL、バーマネントイエローH10G、バーマネントイエローHR、アンスラバドリミジンイエロー-、その他イソインドリノイエロー、クロムフタリエロー、ノボナマイエローH2G、縮合アゾイエロー-、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー等が挙げられる。

【0049】赤色顔料としては、例えば、赤色炭酸、ミリブデンオレンジ、バーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGK、ベンジンオレンジG、バーマネントレッド4R、バーマネントレッドBL、バーマネントレッド5RK、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリリアントカーミン3B、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、バーマネントカーミンFB、バーリノオレンジ、イソインドリノオレンジ、アンスアンスロンオレンジ、ピラズロンオレンジ、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンダ、キナクリドンスカレート、ベリレンレッド等が挙げられる。

【0050】青色顔料としては、例えば、コバルトブルー-、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコ

(8)

13

ックブルーレーキ、フナトブルー6G、ピクトリアブルーレーキ、無金属アトロシアニンブルー、銅アトロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダスレンブルー-RS、インダスレンブルー-BG、インジゴ等が挙げられる。

【0051】これら着色剤の使用量は、結着樹脂100重量部当たり1～50重量部の範囲が好ましく、2～15重量部の範囲が特に好ましい。

【0052】次に本発明の製造方法について述べる。本

発明の製造方法は以下の工程からなる。

第一工程：少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料と溶解性樹脂とを加熱溶解した溶解体と樹脂の軟化点以上に加熱した水性媒体とを、必要に応じて加圧条件下で、混合する工程。

第二工程：樹脂の軟化点以上の温度を維持しながら、該溶解体と前述水性媒体との混合物を水性媒体中に機械的手段により分散し、該溶解体の微粒子を生成させる工程。

第三工程：水気圧下で、該溶解体の微粒子同士を融着を防止しつつ、樹脂の軟化点以下、及び水の沸点以下に冷却することにより樹脂微粒子を製造する工程。

第四工程：樹脂微粒子を凝集させ、更に凝着させることにより微細樹脂微粒子の会合体を製造する工程。

第五工程：水性媒体から樹脂微粒子の会合体を分離・洗浄し、乾燥させ、トナーを製造する工程（本発明におけるトナーとは第四工程で製造される樹脂微粒子の会合体を乾燥したものを指す）、からなる。

【0053】第一工程におけるトナー用原料の溶解体は、ポリエステル樹脂を含有するトナー用原料と樹脂は、軟化点以上に加熱することにより得ることができる。この場合、トナー用原料として各種着色剤、懸型剤または電荷制御剤、あるいはその他の添加物から選択される1種以上をポリエステル樹脂と共に用いることができ、その際には粉末状の原料を単に混合したものを加熱溶解して溶解体を製造しても良いが、加圧ミグダー、加熱二本ローラー、2輾押し出し混練機などを用いて、使用するポリエステル樹脂の軟化点以上、かつ融分解温度以下で加熱溶解して溶解したものを使用することが好ましい。また、着色剤等のポリエステル樹脂以外の原料はあらかじめマスタースターバッチとしてポリエステル樹脂と共に溶解性媒体によもよい。

【0054】本発明に使用するポリエステル樹脂は、酸性基含有ポリエステル樹脂であることが好ましく、該酸性基を中和することにより自己水分散性となるポリエステル樹脂（以下自己水分散性樹脂と表現する）であることが好ましい。自己水分散性を有する樹脂は、酸性基がアニオン型となることにより親水性を増し、水性媒体中に分散安定剤や界面活性剤を使用しなくとも安定に分散することができる。酸性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基が挙げられる

14

が、中でもカルボキシル基がトナーの帯電特性の面から好ましい。また、中和用の塩基性物質としては、特に制限はなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアのとき無機塩基や、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンのとき有機塩基が用いられる。中でも、アンモニア、水酸化ナトリウムのとき無機塩基が好ましい。上記着色樹脂溶解体を水性媒体中に安定に分散するためには、懸濁安定剤や、界面活性剤を添加することでも微粒子を得ることができる。しかしながら、トナーとして用いる場合には、分散安定剤や乳化剤の形態により帯電特性が劣化する傾向があるため、自己水分散性樹脂を用いることが好ましい。

【0055】また、使用する水性媒体は水であることが好ましく、さらに好ましくは、脱イオン水である。

【0056】分散安定剤や界面活性剤、あるいは塩基性物質は前記溶解体に添加し水中に分散してもよいが、樹脂の安定性を考慮すると水性媒体中に添加する。

【0057】第二工程は、第一工程で得られた溶解体と高温水性媒体との混合物を、樹脂の軟化点以上の温度を維持しながら、水性媒体中に機械的手段により分散し、前記溶解体の微粒子を生成させる工程である。樹脂の軟化点以上の温度に維持しながら、前記溶解体を水性媒体中に機械的手段により分散させ、前記溶解体の微粒子を形成させるための装置としては、たとえば、スリットを有するリング状固定子とスリットを有するリング状回転子とを、僅かな間隔を保持して、該固定子と回転子が相互にかみ合うように同軸上にもうけた高速回転駆動機構を乳化解散機を使用するのが好ましい。そのような装置としては、例えば、キャピトル機（株式会社ユーロテック）がある。この装置の詳細、および該装置による樹脂微粒子の製造メカニズムについては、特開平09-311502号公報に記載されており、該装置を用いることで、無溶剤で前記溶解体の微粒子を得ることができる。

【0058】第三工程においては、上記のような高速回転駆動機構式乳化解散機の出口から得られた前記溶解体の微粒子の水分散液を、生成した前記溶解体の微粒子同士が衝突して凝集物が発生しない間に、出来るだけ速やかに水の沸点以下及び樹脂のガラス転移温度以下の温度まで急速に冷却する。

【0059】急速に冷却する装置としては、市販されている熱交換器を用いることができ、冷却水と熱交換させながら冷却する。冷却速度は特に限定しないが、凝集物が発生しないようにするためには、10℃/秒以上であることが好ましい。

【0060】ポリエステル樹脂のガラス転移温度付近まで急速に冷却した後は、圧力制御弁により圧力を大気圧まで戻すことにより、前記溶解体の微粒子が固形化し、樹脂微粒子のスラリーが得られる。

【0061】樹脂微粒子の50%体積平均粒径は、0.1～6 $\mu$ m、より好ましくは1 $\mu$ mを越えて4 $\mu$ mの範

(9)

15  
図である。1 μmを超えて3 μmの範囲であることが特に好ましい。0.1 μmより小さい着色剤や、醗型剤を用いた場合、樹脂により十分分散化されないうえ、帯電特性、現象特性に悪影響を及ぼし好ましくない。また、粒径が大きくなり、最終的に得られる樹脂微粒子の会合体の粒径が大きくなるため6 μm以下とする必要がある。また、6 μmより大きい粗大粒子が発生しやすくなるため好ましくない。

【0062】なお、本発明における上記の会合前の樹脂微粒子の粒子径は、米国コルター社製マルチサイザーTA11型の15 μmアパーチャチューブを用いて測定した値である。

【0063】第四工程では、第三工程までで得られた樹脂微粒子を醗集させ、更に醗着させることにより該樹脂微粒子の会合体を生成させ、所望の粒径のトナー粒子を形成させる。醗集・醗着操作は、温度、塩濃度、PH、攪拌条件等を適宜制御することで、醗集・醗着体を得ることができる。

【0064】本発明の第四工程においては、例えば、ポリエステル樹脂のみからなる樹脂粒子を上記工程により製造した場合、着色剤分散液、電荷制御分散液、醗型剤分散液等を別途製造して、それらの分散液の1種以上を前記ポリエステル樹脂のみからなる樹脂微粒子が醗着しているスラリーに添加して、その後に醗集・醗着操作を行うことができる。

【0065】あるいは、ポリエステル樹脂と着色剤の組み合わせ等、ポリエステル樹脂と他の1種以上のトナー用原料からなる樹脂粒子を上記工程により製造した場合においても、上記の各種分散液を添加して第四工程を行うことができる。そうすることにより第四工程で製造される会合体粒子の表面に電荷制御剤等の各種添加剤を露出させながらトナーを製造することも可能となり、種々の用途に応じてトナーの表面物性をコントロールすることができ、

【0066】ここで用いる各成分分散液は、下記のようにして得ることができる。たとえば、それぞれの物質をポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等で代表されるノニオン系の界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩で代表されるアニオン系の界面活性剤、あるいは4級アモニウム塩で代表されるカチオン系の界面活性剤等と水中に添加して、メディアによる機械的粉砕法により調製できる。あるいは、界面活性剤の代わりに自己水分散性のポリエステル樹脂を用いて、塩基性中和剤の存在下に同様の分散手段で分散液を調製できる。また、ここで使用する着色剤、醗型剤、電荷制御剤は、あらかじめポリエステル樹脂と溶融練したものをを用いてもよい。この場合、樹脂が吸着することで、各種材料が粒子表面に露出する程度が緩められ、帯電特性、現象特性において好ましい特性を与える。

【0067】以上に記載したように本発明においては第

16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

を醗着する酸性物質、あるいは電気二重層を小さくする電解質を添加することで醗集させることができる。酸性物質としては、たとえば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸などの酸が用いられる。電解質としては、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、酢酸ナトリウム等の有機、無機の水溶性の塩が用いられる。醗集させるために添加するこれらの物質は、単独でも、あるいは2種類以上の物質を混合してもよい。また、醗着は樹脂のガラス転移温度以上の温度に水性媒体を加温して行うことができる。

【0072】また、このとき酸性物質により生成した樹脂微粒子の醗集体同士が醗着して、目的とする粒子径以上の会合体を形成するのを防止するために、ヒドロキシアパタイトに代表される無機分散安定剤や界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、イオン性、また是非イオン性の界面活性剤類が使用できる。中でも非イオン界面活性剤が好ましく、たとえば、ポリオキシエチレンアルファエニルエーテル、ポリオキシエチレンドシルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂、脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が使用できる。これらの界面活性剤は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。また、非イオン界面活性剤は、曇点が60℃以上のものが好ましい。

【0073】また、醗拌は均一な醗集、醗着を進める上で重要であり、例えば、特開9-114135で開示されているような醗拌装置、アンカー翼、タービン翼、ファウドラ翼、フルゾン翼、マックスプレント翼、コーンケープ翼、ヘリカル翼、ダブルヘリカル翼、半月翼等から適宜選択して使用される。

【0074】第四工程で得られる樹脂微粒子の会合体の形状は、醗着の程度により不定形から球形まで変化する。0.85〜0.99まで変化させることが可能である。なお、この平均円形度は、着色樹脂微粒子の会合体を乾燥して得られたトナー粒子のSEM（走査型電子顕微鏡）写真を撮影し、それを測定し計算することなどによって求められるが、真面医用電子（株）製フロー式粒子径分析装置FPIP-1000を使用して容易に得られるため、本発明ではこの装置で測定した値を平均円形度としている。

【0075】第四工程で得られた樹脂微粒子の会合体の分散液は、第五工程において、型式振動ふるいを通すと樹脂片等のゴミ、粗大粒子を除去し、遠心分離器、あるいはフィルタープレス、ベルトフィルター等の公知慣用の手段で固液分離できる。ついで粒子を乾燥させる

(10)

11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155



(13)

23

位面積 (cm<sup>2</sup>) 当たりの荷重 10 kg、毎分 6℃の昇温速度で測定した値である。また、ガラス転移温度である「T<sub>g</sub>」(℃)は、島津製作所製示差走査熱量計(DSC-50)を用い、セカンダリ法により毎分 10℃の昇温速度で測定した値である。  
【0096】(溶融樹脂物の型型) 樹脂、着色剤、離型剤をブレミキシングした後、二軸混練押出し機で混練 \*

24

\* 1) 溶融樹脂物を調製した。カラ-原料については、予め二本ロールで樹脂 (R1) / 顔料=1/1の重量比率でマスターバッチ化したものを粗砕して用いた。作製した溶融樹脂物の配合を表 2 に示す。  
【0097】  
【表 2】

表 2

混練体 No.	樹脂	比量	樹脂	配合量	離型剤
MB 1	R1/R4	40/60	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
	R2/R4	35.6/53.4 部	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
MB 2	R1/R4	40/60	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
	R2/R4	35.6/53.4 部	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
MB 3	R1/R3	3/97	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
	R2/R4	33.8/55.2 部	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
MB 4	R1/R4	40/60	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
	R2/R4	33.8/55.2 部	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
MB 5	R1/R4	40/60	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
	R2/R4	33.8/55.2 部	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
MB 6	R1/R4	40/60	カーボン	6 部	カルナバ 5 部
	R2/R4	33.8/55.2 部	カーボン	6 部	カルナバ 5 部

【0098】表 2 に示した離型剤および着色剤は以下の通りである。

カルナバ: 「カルナバワックス 1 号」 (加藤洋行輸入品)  
カーボン: 「ELFTEX-8」 (キャボット社製)  
シアマスタ- に使用した顔料: ファーストダングル- TGR (大日本インキ化学工業社製)  
イエロー- マスター に使用した顔料: シムラ- ファーストイエロー 8GR (大日本インキ化学工業社製)  
マゼンタマスター に使用した顔料: ファーストダングル- パーマゼンタ R (大日本インキ化学工業社製)

【0099】

【表 3】

表 3

ブレンド樹脂の特性	R1/R4	R2/R4	R1/R3
	40/60	40/60	3/97
ゲル分	3.5	1.5	3.0
	Tf <sub>10</sub>	115	116
FT 値	Tf <sub>10</sub>	143	138
	Tend	156	142
GPC	M <sub>w</sub>	53600	47600
	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	20.66	21.4
DSC	>60万	2.0	1.5
	<1万	62	65
熱収縮率 (K0m/g)	T <sub>g</sub>	58	53
	熱収縮率 (K0m/g)	8.9	8.5

>60万: 分子量 60 万以上の成分の面積比率  
<1万: 分子量 1 万以下の成分の面積比率  
【0100】表 2 において使用するブレンド樹脂の特性

(14)

25

0%の食塩水 60 部を加えて 65℃に昇温して 30 分間攪拌し、凝集させた。その後 85℃で 6 h 攪拌して融着を行った。得られたスラリーは、遠心分離機で固液分離、洗浄を行い、その後、真空乾燥機で乾燥を行い、トナー粒子を得た。同様の操作で MB2~MB6 を用いてトナー粒子を作製した。いずれのトナー粒子も体積平均粒径が

表 4

溶融樹脂物	溶融樹脂物の粒径 (μm)	トナー粒子特性 (融着後)		
		Dv50 (μm)	Dv50/Dn50	GSD
実施例 1	MB1	2.8	6.8	1.16
実施例 2	MB1	2.8	7.1	1.18
実施例 3	MB2	2.5	6.7	1.22
実施例 4	MB3	4.3	7.4	1.21
実施例 5	MB4	2.4	6.9	1.17
実施例 6	MB5	2.6	6.7	1.16
実施例 7	MB6	2.8	6.9	1.21

\* 融着前の粒径は、米国コーンタル社製マルチサイザー TAI11 型の 15 μm アパーチャチューブを用いて測定した値である。  
\* 融着後の粒径は、米国コーンタル社製マルチサイザー TAI11 型の 100 μm アパーチャチューブを用いて測定した値である。

【0106】得られた各トナー粒子を樹脂包埋し、ミクロームで切断し、さらにアルミニウム酸四塩化物で染色した断面を TEM (透過型電子顕微鏡) で観察したところ、顔料とワックスが結着樹脂に包まれ、かつ、粒子内にほぼ均一に分散している状態が観察された。その後、ヘンシェルミキサーを用いて、得られたトナー粒子 100 部に粉末シリカ 0.5 部と酸化チタン 0.5 部とを外添し、粉体トナー (静電荷像現像用トナー) を得た。

【0107】トナーの評価は、定着温度幅については、以下に示す定着性試験によって定着温度を求め、その上限値と下限値との範囲によって示した。

【0108】(定着性試験) 実施例および比較例の各粉体トナーを用い、印刷紙を 90 mm/秒のスピードで、リコーマイジャ D-A-250 のヒートロール (上部ヒートロール表面をテトラフルオロエチレンペンフルオロアルキルキルビニルエーテル重合体で被覆したものを用いた) に通して定着を行い、定着後の画像にセロテープ

【0109】(画出し試験) また、各実施例の粉体トナーについて、市販の非磁性二成分現像方式による露光増

【0110】OHP 透過性については、以下に示す OHP 鮮明度 (カラー透明性) の評価方法 (OHP シート上にカラートナーによる未定着画像を形成し、別に用いた定着試験器により未定着画像の定着を行った。ヒートロール温度 160℃、90 mm/秒のスピードで、リコーマイジャ D-A-250 のヒートロール (オ

【0111】(耐熱保存性試験) また、実施例のトナーについて、50℃×3 日間の耐熱ブロッキング性試験を行ったところ、全てのトナーにおいて凝集は見られなかつた。

【0112】(帯電量測定) 帯電量の測定は外添を行ったトナーとシリコン樹脂コートしたトナーとを比較し、(外径 90 μm) を 3/97 の割合で現像液を調製し、ガムミルにより 30 分間攪拌した後、ブローオフ方式により測定を行った。いずれのサンプルもほぼ同程度の帯電量を示しており、色による差は小さいことがわかった。

【0113】  
【表 5】

(15)

27

表 5

	定着温度 (°C)	定着幅 (°C)	カラー 透明性	VOC (ppm)	10/N (μC/g)	帯電量
実施例 1	135-195	60	-	18	-18.9	
実施例 2	134-195	61	-	16	-18.4	
実施例 3	132-194	62	○	20	-19.1	
実施例 4	146-200	54	△	22	-21.4	
実施例 5	128-196	68	○	18	-21.2	
実施例 6	132-195	63	○	19	-20.6	
実施例 7	134-197	63	○	16	-19.8	

【0114】（比較例1）樹脂としてRIを89部、着色剤としてカーボン6部、離型剤としてカルナバワックス5部をブレミキシングした後、二軸混練機で出し機で混練し溶融混練物を調製した。得られた溶融混練物を190℃まで加熱してキャビトロンCD1010（株式会社ユーロテック）に毎分1100gの速度で送り込んだ。水性液体として0.5重量%の希アンモニア水を、乾式装機で160℃に加熱しながら毎分1Lの速度でキャビトロンに送り込んだ。回転子の速度は8000rpm、圧力は7kg/cm<sup>2</sup>で運転し、得られたスラリーは60℃まで冷却して取り出した。さらに、脱イオン水で希釈して固形分含有量を20%に調整した。その後、遠心分離機で固液分離を行い、水洗洗浄後、真空乾燥機で乾燥を行いトナー粒子を得た。得られたトナー粒子の特性は、Dv50が6.7μm、Dv50/Dv50が1.38、GSDが1.40、平均円形度が0.980で、体積平均粒子径が3μm以下の粒子が11%（固数）であった。このトナー100部を分散せずにベンジエルクミキサーを用いて疎水性シリカ0.5部と酸化

チタン0.5部とを外添し、粉体トナー（静電荷現像用トナー）を得た。このトナーを用いて実施例のトナーと同様に画出し試験を行ったところ、カブリ、解像性、階調性のいずれにおいても劣る印刷物となった。

【0115】

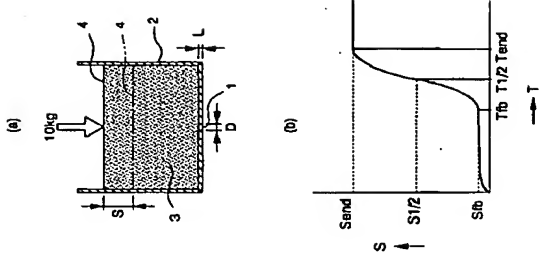
【発明の効果】以上説明したように本発明の静電荷現像用トナーの製造方法によれば、ポリエスチル樹脂を結着樹脂とする球形トナーにおいて、無溶剤で微粉の少ない粒度分布の良好なトナーを効率よく製造でき、また、トナー中に残留溶剤を含まず、廃液中のCODも低くなる。また、得られたトナーはオイルレス定着剤トナーにより良好な定着性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フロースター値の求め方を説明するための図であり、（a）は測定装置の概要を示す側断面図、（b）は測定値から各フロースター値を求める方法を説明するためのグラフである。

(16)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 雨谷 信二

埼玉県さいたま市南浦和1-4-1-604

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA08 CA14

EA03 EA05 EA06 EA10

2H033 AA09 BA25 BA58 BB01 BB04